

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-542373

(P2002-542373A)

(43) 公表日 平成14年12月10日 (2002.12.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト ⁸ (参考)
C 0 9 K 11/56	C P C	C 0 9 K 11/56	C P C 2 C 0 0 5
11/08		11/08	B 2 G 0 4 3
D 0 1 F 1/04		D 0 1 F 1/04	3 B 1 5 4
D 0 3 D 15/00	1 0 2	D 0 3 D 15/00	1 0 2 Z 4 H 0 0 1
D 0 6 H 3/08		D 0 6 H 3/08	4 L 0 3 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-612398(P2000-612398)
(86) (22) 出願日	平成12年4月19日 (2000.4.19)
(85) 翻訳文提出日	平成13年10月18日 (2001.10.18)
(86) 國際出願番号	P C T / E P 0 0 / 0 3 5 4 3
(87) 國際公開番号	W O 0 0 / 6 3 3 1 7
(87) 國際公開日	平成12年10月26日 (2000.10.26)
(31) 優先権主張番号	1 9 9 1 7 8 8 7. 9
(32) 優先日	平成11年4月20日 (1999.4.20)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)
(31) 優先権主張番号	1 9 9 3 4 4 3 6. 1
(32) 優先日	平成11年7月22日 (1999.7.22)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(71) 出願人	ハネウェル・スペシャルティ・ケミカルズ・ゼールツェ・ゲーエムペーハー
	ドイツ連邦共和国デー-30926 ゼールツ
	エ, ヴンストルファー・シュトラーセ 40
(72) 発明者	ブレイ, ピアンカ
	ドイツ連邦共和国デー-30167 ハノーバー
	一, ブリュッゲマンホフ 7
(72) 発明者	フィッシュベック, ウヴェ
	ドイツ連邦共和国デー-31553 ザッハセ
	ンハーゲン, ヴァルターケムバーチュ
	トラーセ 8
(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極微粉無機発光体

(57) 【要約】

本発明は、固相合成により製造され、且つ1000nm以下の平均粒径を有する無機ルミネッセンスに関する。本発明はさらに、1000nm以下の平均粒径を有する無機ルミネッセンスの製造方法に関する。本発明はさらに、本発明のルミネッセンス及び/又は本発明の方法により製造されたルミネッセンス及び/又はこれらの2種以上の混合物を具備する印刷染料及び物に関する。本発明はさらに、本発明のルミネッセンス及び/又は本発明の方法により製造されたルミネッセンス及び/又はこれらの2種以上の混合物を具備する本発明の物を識別する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固相合成により製造され、1000nm以下の平均粒径を有する無機燐光体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の燐光体であつて、少なくともZnS及び少なくとも 1 種の活性剤を含み、該活性剤はCo、Cu、Al、Ag、Au、Mn、及びこれらの元素のうち少なくとも 1 種とTi、Cr及びThのうち少なくとも 1 種の元素の混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含むことを特徴とする無機燐光体。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の燐光体であつて、活性剤は、5 重量%以下で形成することを特徴とする無機燐光体。

【請求項 4】 1000nm以下の平均粒径を有する無機燐光体を製造する方法であつて、少なくとも以下の工程

(i) 少なくとも 1 種のZn硫化物又は少なくとも 1 種のZn酸化物又は焼成条件下で分解し得る少なくとも 1 種のZn化合物あるいはZn硫化物、Zn酸化物又は焼成条件下で分解し得るZn化合物のうち 2 種以上の混合物と、

Co、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Thからなる群より選択される少なくとも 1 種の元素の硫化物又はCo、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Thからなる群より選択される少なくとも 1 種の元素の酸化物又はCo、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Thからなる群より選択される少なくとも 1 種の元素の焼成条件下で分解し得る化合物あるいはこれらの化合物のうち 2 種以上の混合物と、

を少なくとも含む混合物を焼成する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の燐光体及び／又は請求項 4 に記載の方法で製造された燐光体及び／又はこれらの 2 種以上の混合物を含む印刷インク。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の燐光体及び／又は請求項 4 に記載の方法で製造された燐光体及び／又はこれらの 2 種以上の混合物を有する物。

【請求項 7】 少なくとも 1 種の纖維形成物質を含むルミネッセンス纖維であつて、請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の燐光体顔料及び／又は請求項

4 に記載の方法で製造された燐光体及び／又はこれらの 2 種以上の混合物が分散されていることを特徴とするルミネッセンス繊維。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のルミネッセンス繊維であって、無水繊維総質量を基準として、5～50重量%、好ましくは7～40重量%、特に10～20重量%の燐光体を含むことを特徴とするルミネッセンス繊維。

【請求項 9】 請求項 7 又は請求項 8 に記載のルミネッセンス繊維であって、繊維形成物質がビスコースであることを特徴とするルミネッセンス繊維。

【請求項 10】 請求項 7 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のルミネッセンス繊維を含む繊維含有物、好ましくはテキスタイル、セキュリティドキュメント、又は紙類。

【請求項 11】 請求項 7 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のルミネッセンス繊維を製造する方法であって、少なくとも 1 種の無機極微粉燐光体顔料を、繊維形成物質又はその溶液に添加して、そこから繊維を紡糸することを特徴とする方法。

【請求項 12】 請求項 6 又は請求項 10 に記載の物を識別する方法であって、少なくとも以下の工程

(i') 燐光体を励起させ得る光を、該物に照射する工程と、

(ii') 照射後、該物から放出された光を検出する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、極微粉無機燐光体、これらの製造方法、これらの使用に関し、特に、ルミネッセンスビスコース繊維におけるこのタイプの燐光体の組み込みに関する。

【0002】

UV-励起性燐光体は、公知であり、例えば、セキュリティドキュメント又は機械読み取り可能書類に使用されている。UV-励起性燐光体は、また、蛍光灯又は蛍光広告灯及び水銀高圧灯にも使用されている。燐光体は、所望の放出色に応じて選択される。UV線によって励起されることに加えて、燐光体に応じて、他にも可能な励起方法がある。例として、ある種の燐光体は、電子ビームによって励起することができ、特に、テレビやコンピュータスクリーン及びオシロスコープ管やイメージコンバータなどに利用されている。可視光線による励起としては、短波可視光線での励起の結果として燐光体は、励起光線源のスイッチをオフにした後の燐光 (afterglow) が長くなり、すなわち、強い燐光となり、このことは特に重要である。燐光色は、光欠乏の場合にもまだ見ることができるので、最近では、非常に重要なっている。さらに、エレクトロルミネッセンス燐光体、すなわち電場が印加された際に発光する燐光体もある。エレクトロルミネッセンスとなり得る化合物の例は、ZnS、ZnSe、CdSなどであり、これらは種々の活性剤、例えばCu又はMn等で活性化される。エレクトロルミネッセンス燐光体は、例えば、計測機器のダイアルに用いられる。

【0003】

燐光体は、有機化合物又は無機化合物からなることができる。無機燐光体は、一般に、有機燐光体に比較して、耐光性が非常に良好であるという利点を有する。しかし、大きな粒径に加えて、硬度及び高密度は、これまでに知られるようになつた無機燐光体の特定の用途に対して、大きな欠点である。大きな粒径は、結果的に、例えば微細線、ピクセル、小さな文字、又は画素などの個々の構造の解像力を低くしてしまう。機械的印刷装置における小さな出口開口は、過剰に大き

な粒子によってブロックされるようになってしまふ。高硬度は、機械的剥離を引き起こし、印刷機を摩耗させてしまうであろう。高密度は、燐光体を液体媒体中に沈殿させてしまい、燐光体をインク中に不均一に分散させることになるであろう。燐光体懸濁液は、使用前に均一にされていなければならぬ。対比して、有機燐光体は、密度が媒体の密度とわずかに異なるだけであり、非常に長時間にわたって懸濁したまま維持される。

【 0 0 0 4 】

無機燐光体は、通常は、多結晶粉末である。例えば機械的粉末化により結晶の粒径を減少させると、結晶は、その輝度を非常に多量に損失することは周知である。輝度の損失なしに、結晶無機燐光体を粉碎することはできない。したがつて、無機燐光体の使用は、これまでには、粒子の寸法に応じて、スクリーン印刷、凹版印刷、及び平版印刷に限定されていた。特に、セキュリティドキュメント又は機械読み取り可能書類の製造に対して、これらの印刷は微小構造を形成し、小さな粒径が必要である。微小ノズルを介して印刷されるべき対象物にインクが塗布されるインクジェット印刷等のプロセスにとって、慣用の無機燐光体は、ノズルをブロックしてしまうので、粗大すぎる。この処理技術は、これまでのところ、有機燐光体に限定されている。

【 0 0 0 5 】

頻繁に用いられる無機燐光体は、種々の活性剤を含む亜鉛硫化物であり、例えばZnS:Cu、ZnS:Ag及びZnS:Mnである。このタイプの燐光体は、通常は、固相合成によって調製される。公知の固相合成を用いて製造された無機燐光体は、1 μmをかなり上回る平均粒径を有する。

【 0 0 0 6 】

EP0622439及びJournal of Luminescence, 66/67(1998) 315-318の双方から、湿式化学プロセスによって、活性剤でドープされたナノスケール燐光体、例えばZnS:Mnを製造することが知られている。しかし、この方法により製造された粒径が10nmよりも小さい粒子は、安定化させるために表面の改変を必要とする。このために、界面活性剤、ポリメチルメタクリレート(PMMA)がしばしば用いられる。この化合物を個々のナノスケール粒子の表面に含ませることによって、個々の

粒子の凝集を防止する。しかし、蛍光灯輝度は、対応するマイクロスケールの燐光体よりも大幅に低くなる。

【 0 0 0 7 】

GB1454854もまた、マンガン活性亜鉛硫化物に基づくエレクトロルミネッセンス粉末を製造する方法に関する。この方法は、亜鉛硫化物粉末とマンガン化合物との混合物を二硫化炭素含有雰囲気中で、600℃～900℃の範囲の温度で加熱する工程と、この方法で加熱された混合物を銅イオンを含む水溶液中に導入する工程と、を含む。マンガン化合物中のマンガンの量は、亜鉛硫化物粉末を基準として0.1～0.5重量%である。

【 0 0 0 8 】

このプロセスは、特に二硫化炭素含有雰囲気を用いるので、比較的少量の燐光体を製造するためにのみ用いることができる。

そこで、本発明の目的は、製造が容易で且つ対応するマイクロスケール燐光体粒子と比較して如何なる強度でも蛍光輝度の損失が小さいナノスケール無機燐光体粒子を提供することにある。本発明の更なる目的は、このタイプの燐光体粒子を製造する対応する方法を提供することにある。本発明のさらなる目的は、その中に組み込まれた極微細無機燐光体粒子を有し、同時に特に可視光線範囲において、高い耐光性と強いルミネッセンス効果を有するルミネッセンス繊維を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

これらの目的は、請求項1に記載されている無機燐光体及び請求項4に記載されている方法によって達成される。さらに可能な実施形態及び利点は、従属請求項によって規定されている。さらに可能な用途は、さらなる独立請求項によって規定されている。

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明によれば、固相合成によって製造され、1000nm以下、好ましくは800nm以下、より好ましくは600nm以下、特に好ましくは400nm以下の平均粒径を有する無機燐光体が調製される。本発明による燐光体は、少なくとも10nm、好ましくは20nmの平均粒径を有することが好ましい。

【 0 0 1 1 】

特に、燐光体粒子の平均粒径は、約50nm～約400nmの範囲にあり、特に好ましくは約100nm～約200nmの範囲にある。

好ましい実施形態において、本発明による無機燐光体は、ZnS及び／又はZnS/ZnO及び／又はZnS/CdSに基づく少なくとも1種のホスト格子と、少なくとも1種の活性剤と、を含む。活性剤は、Co、Cu、Al、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Th及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素及び／又はこの群からの2種以上の元素の混合物を有する。

【 0 0 1 2 】

好ましい実施形態において、活性剤は、燐光体粒子の総重量の5%未満、特に好ましくは1%未満を形成する。

さらに好ましい実施形態において、燐光体は、ZnS及び／又はZnS/ZnO及び／又はZnS/CdSに基づくホスト格子と、5%未満、特に1%未満のCu、Ag、Au、Mnからなる群より選択される活性剤と、金属硫化物の合計を基準として約1ppm～約0.1重量%、好ましくは約1ppm～約50ppm、特に好ましくは約2ppm～約20ppmの上記で規定したように好ましくはCo及び／又はAlの少なくとも1種のさらなる元素と、を含む。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、活性剤としての銅及び／又は銀の量は、各場合において、100ppm以下である。活性剤としてマンガンを用いる場合には、マンガン含量は、好ましくは0.5～5重量%、特に1～4重量%である。

【 0 0 1 4 】

本発明はさらに、1000nm以下の平均粒径を有する無機燐光体を製造する方法に関する。この方法は、少なくとも以下の工程 (i) 少なくとも1種の亜鉛硫化物又は少なくとも1種の亜鉛酸化物又は焼成条件下で分解し得る少なくとも1種の亜鉛化合物、又は亜鉛硫化物、亜鉛酸化物、あるいは焼成条件下で分解し得るZn化合物の2種以上の混合物、及びCo、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Th及び希土類からなる群より選択される元素の少なくとも1種の硫化物又は少なくとも1種の酸化物又は焼成条件下で分解し得る少なくとも1種の化合物、あるいはこれら

の化合物の2種以上の混合物を少なくとも含む混合物を焼成する工程を含む。

【 0 0 1 5 】

Zn及びCd元素のうち少なくとも1種の硫化物又は酸化物に加えて、あるいはこれに代えて、焼成条件下で分解し得るZn及びCd元素のうち少なくとも1種の元素の他の化合物が用いられる場合には、Zn及び／又はCdの硫酸塩エステル、炭酸塩エステル及び／又は塩化物を用いることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

実際の焼成の前に、水及び／又は硫黄及び／又は例えればフラックスなどの他の添加剤と一緒にすることが適當な開始化合物は、混合され、又は一緒に粉碎される。この例においては、微小粉碎 (fine grinding) が好ましい。微小粉碎が水の存在下で行われる場合には、得られる化合物のスラリーを濾過して、得られる混合物を乾燥し、次いで選別 (screen) する。

【 0 0 1 7 】

本発明の方法により得られる燐光体粒子の形状に関しては、何ら制限されない。すなわち、これらは、ニードル、プラテン、両錐 (bipyramid) 、八面体、四面体、プリズム及び球形粒子の形態で存在していてもよい。得られる燐光体粒子は、好ましくは球形である。

【 0 0 1 8 】

さらなる添加剤は、燐光体の結晶化に影響を与えるように、好ましくは用いられる。この場合において、アンモニウムハライド類及び／又はアンモニウムフォスフェート類及び／又はアンモニウムボレート類及び／又はアンモニウムカーボネート類、及び／又はアルカリ金属ハライド類及び／又はアルカリ金属フォスフェート類及び／又はアルカリ金属ボレート類及び／又はアルカリ金属カーボネート類、及び／又はアルカリ土類金属ハライド類及び／又はアルカリ土類金属フォスフェート類及び／又はアルカリ土類金属ボレート類及び／又はアルカリ土類金属カーボネート類、及び／又は優勢な反応条件下で対応するハライド、フォスフェート又はボレートを形成する化合物、及び／又は上述の化合物の2種以上の混合物を用いることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

これらの添加物に加えて、焼成温度及び焼成プロセスの時間もまた、得られる燐光体の粒径に影響を与える。一般に、焼成されるべき燐光体の個々の粒子は、焼成温度が高くなるほど及び焼成時間が長くなるほど、密度が高くなる。本発明において、焼成時間は、好ましくは、約0.5～約15時間の間、特に好ましくは約2～約10時間の間である。

【 0 0 2 0 】

焼成温度は、一般に、400℃～1500℃の間、好ましくは600℃～1000℃の間である。

本発明の好ましい実施形態において、開始混合物を、約20分間で、約500℃まで加熱する。この方法で加熱した混合物を、次いで、約500℃のこの温度に、約240分間保持する。次いで、反応混合物を、約20分間で、600℃～700℃の範囲の温度、好ましくは約650℃まで昇温させて、次いで、この温度に、混合物を約150分間保持する。

【 0 0 2 1 】

本発明による燐光体は、例えば、導入部に記載したGB1454854により知られているような公知のエレクトロルミネッセンス燐光体とは異なる。すなわち、本発明においては、活性剤として例えば銅を用いる場合には、銅を燐光体全体に均一に分散させるが、公知のエレクトロルミネッセンス燐光体においては、銅を燐光体粒子の外側領域に「導電体帯」として常に凝集させる。さらに、本発明による方法での焼成の間、雰囲気は、例えば二硫化炭素などの重要な物質 (critical substance) を含んでおらず、むしろ、例えば空気などの酸素含有雰囲気や、例えば窒素などの不活性ガス中で行うことができる。

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明は、本発明による燐光体及び／又は本発明による方法で製造された燐光体及び／又はこれらの2種以上の混合物を有する印刷インクに関する。これは、好ましくは、インクジェット印刷機器に用いることができる印刷インク又は凹版インク又はオフセット印刷インクである。燐光体に加えて、本発明による印刷インクは、慣用の成分を含む。印刷インクは、例えば、エキステンダー (extender) 、ワックス、本発明による燐光体及びさらなる添加剤、例えばグロス

改良剤、フロー改良剤及び／又は抗酸化剤又はこれらの2種以上の混合物などを樹脂状成分及び炭化水素又は水媒体などの溶剤と一緒に混合することによって製造することができる。

【 0 0 2 3 】

本発明による燐光体、及び本発明による印刷インクは、好ましくは物質上に塗布するために用いられる。これらは、例えば、電気泳動、写真平版、バインダ又はプライマー中の塗布などの種々の塗布プロセスを用いて塗布することができるが、例えば平版印刷、凹版印刷、オフセット印刷又はインクジェット印刷等の種々の印刷技術によって塗布されることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明は、さらに、少なくとも1種の本発明による燐光体又は本発明による燐光体の2種以上の混合物を有する物に関する。物は、好ましくは、セキュリティドキュメントである。本明細書において、セキュリティドキュメントなる用語は、例えば、識別カード、パスポート、運転免許証又は運転証 (operating license) 又は輸入許可証、銀行券、株券その他の有価証券、旅行券、航空券又は宝くじ、クレジットカード又はプラスチック製の小切手、トラベラーズチェック又は銀行小切手を意味するものと理解される。本発明による物は、適切な照射、すなわち物が含んでいる特定の燐光体、照射の後の放出光の観察又は機械的検出に依存する照射によって真偽を確認することができる。UV光で励起され得る燐光体を用いることが好ましい。こうして観察され得る放出光は、可視光線範囲にある。燐光体を公知の照射装置を用いて励起することができる。約200nm～約400nmの波長範囲にあるUV放射によって励起され得る燐光体を用いることが好ましい。燐光体に依存して生じる蛍光に加えて、励起源を取り除いた後の燐光があつてもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明は、さらに、少なくとも1種の本発明による極微細無機燐光体顔料を有する少なくとも1種の繊維形成物質を含むルミネッセンス繊維に関する。組み込まれた本発明による燐光体顔料は、好ましくは、200nm以下の平均粒径を有する。さらに、UV放射によって励起された場合に、これらは、好ましくは、可視波長

範囲における激しいルミネッセンス効果、特に青、緑又は橙色ルミネッセンスを有する。

【 0 0 2 6 】

本発明によりルミネッセンス繊維に導入された燐光体顔料の量は、広範な範囲で変動し得、無水繊維質量全体を基準として、適切には0.01～50重量%、好ましくは5重量%～50重量%である。無水繊維質量を基準として、7～40重量%、特に10～20重量%が、さらに好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、繊維形成物質に関して特に制限はないが、繊維形成物質は、特許請求の範囲に規定された粒径の燐光体顔料と混和性である。特に、以下の物質を繊維形成物質として挙げることができる。ビスコース；ポリエステル類、例えばポリエチレンテレフタレートのホモポリマー及びコポリマー；ポリアミド類、例えばナイロン-6及びナイロン-6,6；ポリオレフィン類、例えばポリプロピレン；ポリアリーレンエーテル及びポリアリーレンサルファイド。本発明によるルミネッセンス繊維において、繊維形成物質は、好ましくは、ビスコースである。なぜなら、この態様で製造されたルミネッセンス繊維は、慣例のセルロース系紙原材料と優れて相溶性であり、オフセット印刷などの種々の印刷プロセスを用いて印刷することができ、紙類、特にセキュリティドキュメントに問題なくマークするために、このタイプの繊維を用いることができるからである。

【 0 0 2 8 】

本発明による方法もまた、高品質ブランド製品のカバー仕上げ又はオープン仕上げに対するテキスタイルセクターにおいて用いることができる。高い耐光性との組合せにおいて、達成され得る激しいルミネッセンスは、本発明によるルミネッセンス繊維を、繊維含有物、特にテキスタイル、紙類及び特にセキュリティドキュメントのセキュリティマークングに対して、特に適切なものとする。

【 0 0 2 9 】

本発明によるルミネッセンス繊維製造方法は、単純で、繊維形成物質又はその溶液に添加されるべき活性剤でドープされた極微細無機燐光体顔料、及び繊維形成物質又はその溶液から紡糸されるべき繊維を単に必要とするだけである。例え

ば、ドープされた顔料は、ビスコースのマスに添加され、ここから、ビスコース紡糸プロセスを用いて繊維が紡糸される。ドープされた顔料は、セルロース溶液に添加されてもよく、繊維はこの溶液から、例えばキュプロプロセス (cupro process) 、リオセルプロセス (lyocell process) 又は置換程度が低いセルロースエーテルを用いるプロセスを用いて紡糸されてもよい。この場合に用いられる溶媒は、例えば、N-メチルモルフォリンオキサイド／水であってもよい。

【 0 0 3 0 】

適当な励起源と組合せることで、このタイプのビスコース繊維を、オリジナリティを示すため、及び最も広い意味でテキスタイル、セキュリティドキュメント及びセキュリティ紙類に対する自動認識を制御するため、製品のセキュリティマー킹のため用いることができる。これに関連して、捏造が非常に困難であり且つ他のセキュリティ特性と組み合わせて製造することができる物質及びセキュリティ特性を用いることが必要である。何人もチェックすることが容易であることに加えて、セキュリティステージに依存して、対応するセキュリティ特性が疑わしい場合に、多額の経費を伴う分析手段によって明白に決定され得るだけであることが望ましい。この場合に、ルミネッセンス繊維は、局在化された強い信号強度を示し、よって、慣用のセキュリティ印刷技術による対応する燐光体顔料の大面積塗布に比較して、良好な信号対ノイズ比を示す。セキュリティ特性の製造における長期目標は、捏造よりも迅速な技術／科学的進歩を創り出し、セキュリティ特性による高レベルの複雑さを関連づけて、偽造しようとする動機付けを減少させることにある。

【 0 0 3 1 】

このために、本発明による繊維は、単純で、迅速で、接触自在で、高価ではないチェック機能、機械信頼性、他の効果との組合せの可能性、異なる波長を用いるターゲット励起及び異なる波長により励起される場合の異なるルミネッセンス色などの考慮可能な利点を呈する。本発明による物質は、コピー不能テキスタイル、セキュリティドキュメント及びセキュリティ紙類の製造に適し、セルロース系原材料との優れた互換性を示し、種々の印刷プロセス、特に凹版印刷及びオフセット印刷を用いて印刷可能で、セキュリティ印刷インク又は他のセキュリティ

特性と組み合わせることが可能である。

【 0 0 3 2 】

適当な励起源と組み合わせることで、燐光効果を有する本発明によるルミネンススピスコース繊維を、例えば、そのオリジナリティを示すための製品のオープンセキュリティーマーキングに用いることができる。この用途のために、燐光効果を有する本発明の繊維は、白日光又は人工灯の使用でも、燐光効果の必要な励起が可能であり、安全特性を照合することで暗い環境中の肉眼観察は十分であるから、何人によっても単純で、迅速で、接触自在で、高価でないチェック機能という考慮可能な利点を呈する。さらに、機械信頼性は、光検出器を用いることで容易に提供され、さらに燐光効果によって、励起位置は照合位置から空間的に離隔させることもできる。

【 0 0 3 3 】

螢光効果を有するが燐光効果を有していない本発明の繊維もまた、何人にもよってもチェックすることができるが、ブルーフのために必要とされるUV励起は常に認定の困難さのレベルを高めるので、高いセキュリティステージを示す。

【 0 0 3 4 】

本発明による極微細無機燐光体に加えて、さらに、例えば200nm～700nmの波長の可視光線照射又はUV照射によって励起された場合に、励起が終了した後、380nm～700nmの波長範囲におけるスペクトル成分を有する可視光線を放出する燐光体顔料などを、繊維物質中に用いてもよい。ユーロピウムで活性化され、場合によってはさらなる希土類、特にジスプロジウムを含むものでもよいアルカリ土類金属アルミネートが、共活性剤として好ましい。EP-A 0622440及びUS 5,376,303に記載されているようなアルカリ土類金属アルミネートが特に好ましい。さらに、紫外線照射を用いる励起時に螢光効果を有する無機燐光体顔料を追加的に用いることもできる。

【 0 0 3 5 】

さらに、赤外線活性顔料、すなわち630nmを越える波長の長波長赤外線放射を少なくとも部分的に含むルミネンスプロセスにおいて赤外線活性燐光体を含む顔料を用いることもできる。これらは、特に、WO 98/39392に開示されているよ

うな抗ストークス燐光体 (anti-Stokes phosphors) を含む。

【 0 0 3 6 】

追加的に用いることができる上述の燐光体のさらに詳細は、全体が本願明細書に参照として組み込まれている国際特許出願PCT/EP99/00430により与えられる。

セキュリティドキュメントをマークして、その捏造を防止するために赤外線活性燐光体を用いることは、より高度なセキュリティステージを示す。なぜなら、赤外線活性燐光体顔料の低い信号強度は、励起及び照合のための分析経費を非常に増加させ、また、この性質のセキュリティ特性を認定することをより困難にする。

【 0 0 3 7 】

さらに、本発明は、少なくとも 1 種の本発明による燐光体及び／又はその 2 種以上の混合物を含む物又は繊維状物を識別する方法にも関する。この方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- (i ') 燐光体を励起し得る光で物を照射し、
- (i i ') 照射後、物から放出される光を検出する。

【 0 0 3 8 】

本発明を図 1 及び Table 1 と一緒に以下の実施例を参照しながら、さらに詳細に説明する。

実施例

図 1 は、以下の実施例 1 ~ 6 による燐光体の粒径分布を示す。

実施例 1 及び 2

最初に、400nm以下の平均粒径を有する燐光体の製造条件をZnS:Cu系について調べた。このために、ZnS、CuCl₂及び例えはNaCl又はNH₄Clなどのフラックスの異なる重量比の混合物を乾燥形態で粉に挽き、異なる温度及び異なる反応時間で、石英坩堝内でアニールした。室温まで冷却した後、焼成生成物を坩堝から取り出し、水中で攪拌し、水で何度も洗浄した。次いで、得られた懸濁物を分離させて、濾過により固体を液体から分離して、乾燥させた。

【 0 0 3 9 】

UV励起により、これらの実施例では、緑色の蛍光を有し、400nmよりも遙かに

小さい平均粒径の燐光体が得られた。

実施例 3 及び 4

実施例 3 及び 4 は、実施例 1 及び 2 の反応条件と同じ反応条件下で、異なるドーパントを有する原材料から始めた。

【 0 0 4 0 】

結果として、UV励起により、橙黄色の螢光を有し、400nm未満の平均粒径を有する燐光体が得られた。

実施例 5

実施例 5 は、実施例 1 ~ 4 の反応条件と同じ反応条件下で、活性剤Agを含む原材料から始めた。

【 0 0 4 1 】

結果として、UV照射下で青色の螢光を有し、400nmよりも遙かに小さい平均粒径を有する螢光体が得られた。

実施例 6 ~ 9

比較のために、従来技術に従って固相合成により製造した慣用の燐光体を実施例 6 ~ 9 として挙げた。

【 0 0 4 2 】

実施例 1 ~ 9 の結果をTable 1 に示す。

Table 1 に示された粒径は、レーザー分散分析により決定したものである。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

実施例	活性剤	相対蛍光輝度 %*	平均粒径 nm***
1	Cu, Cl ⁻	69	140
2	Cu, Cl ⁻	65	100
3	Mn, Cl ⁻	88	200
4	Mn, Al	86	170
5	Ag, Cl ⁻	77	200
6 **	Cu, Cl ⁻	100	1500
7 **	Mn, Cl ⁻	100	1500
8 **	Ag, Cl ⁻	100	1500

* コーティング中で測定した

** 対照材料

*** レーザー分散分析により決定した

【 0 0 4 4 】

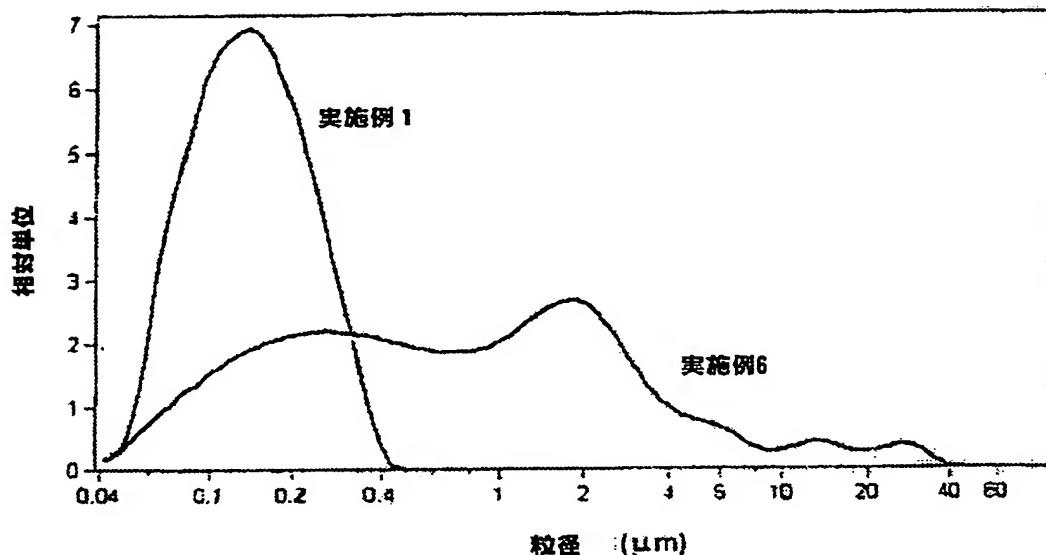
Tableからわかるように、本発明の方法を用いて製造した燐光体の蛍光輝度は、実施例 6 ~ 8 の対照材料の蛍光輝度と同じくらい高く、実施例 1 ~ 5 の本発明による燐光体は対照材料の平均粒径の15%未満の平均粒径を有している。したがって、本発明による燐光体は、無機燐光体にとって従来不可能とされていた用途に用いることができ、同時に良好な蛍光輝度を達成するという利点を呈する。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

図 1 は、以下の実施例 1 ~ 6 による燐光体の粒径分布を示すグラフである。

【図 1】



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年7月31日(2001.7.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相合成により製造され、1000nm以下の平均粒径を有する無機
燐光体であって、下記工程 (i)

少なくとも1種のZn硫化物又は少なくとも1種のZn酸化物又は焼成条件下で分
解し得る少なくとも1種のZn化合物あるいはZn硫化物、Zn酸化物又は焼成条件下
で分解し得るZn化合物のうち2種以上の混合物と、

Co、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Thからなる群より選択される少なくとも1
種の元素の硫化物又はCo、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Thからなる群より選択
される少なくとも1種の元素の酸化物又はCo、Al、Cu、Ag、Au、Mn、Cr、Ti、Th
からなる群より選択される少なくとも1種の元素の焼成条件下で分解し得る化合
物あるいはこれらの化合物のうち2種以上の混合物と、

を少なくとも含む混合物を焼成する工程

を少なくとも含む平均粒径1000nm以下の平均粒径を有する無機燐光体の製造方法
により得ることができる無機燐光体。

【請求項2】 請求項1に記載の燐光体であって、少なくともZnS及び少なく
とも1種の活性剤を含み、該活性剤はCo、Cu、Al、Ag、Au、Mn、及びこれらの元
素のうち少なくとも1種とTi、Cr及びThのうち少なくとも1種の元素の混合物か
らなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする無機燐光
体。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の燐光体であって、活性剤は、5
重量%以下で形成することを特徴とする無機燐光体。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の燐光体及び／又は

これらの 2 種以上の混合物を含む印刷インク。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の燐光体及び／又はこれらの 2 種以上の混合物を有する物。

【請求項 6】 少なくとも 1 種の纖維形成物質を含むルミネッセンス纖維であって、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の燐光体顔料及び／又はこれらの 2 種以上の混合物が分散されていることを特徴とするルミネッセンス纖維。

【請求項 7】 請求項 7 に記載のルミネッセンス纖維であって、無水纖維総質量を基準として、5 ~ 50 重量%、好ましくは 7 ~ 40 重量%、特に 10 ~ 20 重量% の燐光体を含むことを特徴とするルミネッセンス纖維。

【請求項 8】 請求項 6 又は請求項 7 に記載のルミネッセンス纖維であって、纖維形成物質がビスコースであることを特徴とするルミネッセンス纖維。

【請求項 9】 請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のルミネッセンス纖維を含む纖維含有物、好ましくはテキスタイル、セキュリティドキュメント、又は紙類。

【請求項 10】 請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のルミネッセンス纖維を製造する方法であって、少なくとも 1 種の無機極微粉燐光体顔料を、纖維形成物質又はその溶液に添加して、そこから纖維を紡糸することを特徴とする方法。

【請求項 11】 請求項 5 又は請求項 9 に記載の物を識別する方法であって、少なくとも以下の工程

(i ') 燐光体を励起させ得る光を、該物に照射する工程と、

(i i ') 照射後、該物から放出された光を検出する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																						
				Ind: Int'l Application No PCT/EP 00/03543																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/02 B41M3/06 B41M3/14 D01F2/14 C09K11/08 C09K11/67 C09K11/64 C09K11/60 C09K11/58 C09K11/57																						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																						
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K B41M D01F																						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																						
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB																						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">DE 195 39 315 A (HOECHST AG) 24 April 1997 (1997-04-24) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3,6-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">P,Y</td> <td style="padding: 2px;">DE 198 02 588 A (RIEDEL DE HAEN AG) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3,6-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 258 908 A (JAPAN RES DEV CORP ; STANLEY ELECTRIC CO LTD (JP)) 9 March 1988 (1988-03-09) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">P,X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 985 173 A (HSU DAVID S Y ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	DE 195 39 315 A (HOECHST AG) 24 April 1997 (1997-04-24) the whole document	1-3,6-12	P,Y	DE 198 02 588 A (RIEDEL DE HAEN AG) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document	1-3,6-12	X	EP 0 258 908 A (JAPAN RES DEV CORP ; STANLEY ELECTRIC CO LTD (JP)) 9 March 1988 (1988-03-09) the whole document	1-4	P,X	US 5 985 173 A (HSU DAVID S Y ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) the whole document	1-3		-/-	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
Y	DE 195 39 315 A (HOECHST AG) 24 April 1997 (1997-04-24) the whole document	1-3,6-12																				
P,Y	DE 198 02 588 A (RIEDEL DE HAEN AG) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document	1-3,6-12																				
X	EP 0 258 908 A (JAPAN RES DEV CORP ; STANLEY ELECTRIC CO LTD (JP)) 9 March 1988 (1988-03-09) the whole document	1-4																				
P,X	US 5 985 173 A (HSU DAVID S Y ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) the whole document	1-3																				
	-/-																					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed																						
Date of the actual completion of the International search 8 August 2000		Date of mailing of the International search report 16/08/2000																				
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentkantoor 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Fax. 31 651 890 11, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Draouet-Onillon, M-C																				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte rnal Application No PCT/EP 00/03543
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 221 562 A (KASEI OPTONIK) 13 May 1987 (1987-05-13) the whole document	1,2,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 00/03543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19539315 A	24-04-1997	GB US	2306486 A, B 5770110 A	07-05-1997 23-06-1998
DE 19802588 A	29-07-1999	AU WO	2621299 A 9937836 A	09-08-1999 29-07-1999
EP 0258908 A	09-03-1988	JP JP JP DE FI US	1018117 B 1536187 C 63066282 A 3779377 A 873829 A, B, 4937150 A	04-04-1989 21-12-1989 24-03-1988 02-07-1992 06-03-1988 26-06-1990
US 5985173 A	16-11-1999	NONE		
EP 0221562 A	13-05-1987	DE JP JP JP KR	3685477 A 2078485 C 7045655 B 62201989 A 9403578 B	02-07-1992 09-08-1996 17-05-1995 05-09-1987 25-04-1994

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
D 2 1 H 15/12		D 2 1 H 15/12	4 L 0 4 8
21/48		21/48	4 L 0 5 5
// B 4 2 D 15/10	5 0 1	B 4 2 D 15/10	5 0 1 P
D 0 1 F 2/00		D 0 1 F 2/00	Z
G 0 1 N 21/64		G 0 1 N 21/64	F
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW , EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C R, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB , GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L C, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD , MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, S L, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US , UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72) 発明者	ポトラヴァ, トーマス ドイツ連邦共和国デー- 30927 ゼールツ エ, ダーリーンヴェーク 22		
(72) 発明者	ジッゲル, アルフレート ドイツ連邦共和国デー- 30927 ゼールツ エ, レルヒエンヴェーク 1		
(72) 発明者	ヴィークゾレック, ユルゲン ドイツ連邦共和国デー- 30823 ガルプセ ン, コンラッド-アデナオアーシュトラ ーセ 16		
F ターム (参考)	2C005 HB10 JB11 JB28 LB15 2G043 AA04 DA02 EA02 GA07 GB21 KA03 3B154 AA12 AB01 AB18 BA53 BB18 BF12 DA13 4H001 CA02 XA16 XA30 YA13 YA22 YA24 YA25 YA27 YA29 YA47 YA79 YA89 4L035 AA04 JJ04 KK01 KK06 4L048 AA13 AA42 AA46 AA56 AC01 CA00 4L055 AF10 AF15 AF17 AF33 AF35 AF43 AF44 EA32 FA30 GA45		